

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-178883

(43)Date of publication of application : 27.06.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/26

(21)Application number : 2001-379345 (71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 12.12.2001 (72)Inventor : KIJIMA YASUNORI

## (54) DISPLAY ELEMENT

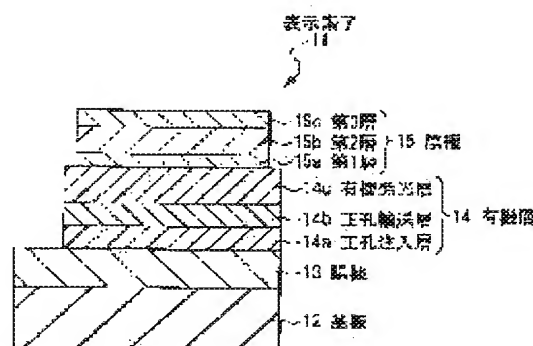
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a display element, which is possible to make the speed of initial degradation and subsequent steady degradation suppress to small, and by this, to emit light steady for a long time.

SOLUTION: On the substrate 12, it has a positive electrode 13, an organic layer 14, and a negative electrode 15. The organic layer 14 is constituted by making an electron hole pouring layer 14a, an electron hole transportation layer 14b, and an organic luminescence layer 14c of electronic

transportation nature to this order from a positive electrode 13 side laminate. At least either of the electron hole pouring layer 14a or the electron hole transportation layer 14b contains an organic material without crystallization temperature, for example, starbustamin type electron hole transportation

material. Thereby, the speed of initial degradation and subsequent steady degradation is suppressed to small, and stable prolonged luminescence is obtained.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-178883

(P2003-178883A)

(43) 公開日 平成15年6月27日 (2003.6.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 9 0	C 0 9 K 11/06	6 9 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
33/26		33/26	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-379345(P2001-379345)

(22) 出願日 平成13年12月12日 (2001. 12. 12)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 鬼島 靖典

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

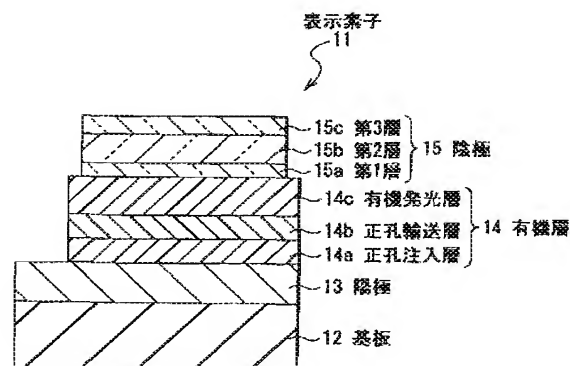
Fターム(参考) 3K007 AB11 AB14 DB03

(54) 【発明の名称】 表示素子

(57) 【要約】

【課題】 初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度を小さく抑えることが可能で、これにより長時間の安定して発光する表示素子を提供する。

【解決手段】 基板12上に、陽極13、有機層14および陰極15を備えている。有機層14は、陽極13側から順に、正孔注入層14a、正孔輸送層14bおよび電子輸送性の有機発光層14cを積層してなる。正孔注入層14aおよび正孔輸送層14bのうちの少なくとも一方は、結晶化温度を持たない有機材料、例えばスターバストアミン型正孔輸送材料を含有している。これにより、初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度が小さく抑えられ、これにより長時間の安定した発光が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰極と陽極との間に、少なくとも有機発光層を含む有機層を備えた表示素子であって、前記有機層は、結晶化温度を持たない有機材料を含有する層を有することを特徴とする表示素子。

【請求項2】 前記有機層は、前記陽極と前記有機発光層との間に第1層および第2層を有し、これら第1層および第2層のうちの少なくとも一方が、前記結晶化温度を持たない有機材料を含有する層であることを特徴とする請求項1記載の表示素子。

【請求項3】 前記第1層は正孔注入層、前記第2層は正孔輸送層であることを特徴とする請求項2記載の表示素子。

【請求項4】 前記陽極が主成分として不透明な金属を含有することを特徴とする請求項1記載の表示素子。

【請求項5】 前記陽極の主成分は、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、銅(Cu)、銀(Ag)または金(Au)からなる群のうちの少なくとも1種であることを特徴とする請求項4記載の表示素子。

【請求項6】 前記有機層の第1層および第2層の少なくとも一方は、2種以上の結晶化温度を持たない有機材料を含有する混合層により形成されていることを特徴とする請求項2記載の表示素子。

【請求項7】 前記結晶化温度を持たない有機材料は、スターバーストアミン型正孔輸送材料であることを特徴とする請求項4記載の表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラーディスプレイなどに用いられる、有機層を備えた自発光型の表示素子に係り、特に、基板と反対側の上部電極側から光を取り出す、上面発光型の表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、マルチメディア指向の商品を初めとし、人間と機械とのインターフェースの重要性が高まってきている。人間がより快適に効率良く機械操作するためには、操作される機械からの情報を誤りなく、簡潔に、そして瞬時に、充分な量を取り出す必要があり、そのためにディスプレイを初めとする様々な表示素子についての研究がなされている。

【0003】また、機械の小型化に伴い、表示素子の小型化、薄型化に対する要求も日々、高まっているのが現状である。例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、ノート型ワードプロセッサなどの、表示素子一体型であるラップトップ型情報処理機器の小型化には目を見張る進歩があり、それに伴い、その表示素子である液晶ディスプレイに關しての技術革新も素晴らしいものがある。液晶ディスプレイは、様々な製品のインターフェースとして用いられており、ラップトップ型情報処理機器は勿

論のこと、小型テレビジョンや時計、電卓を初めとし、我々が日常使用する製品に多く用いられている。

【0004】ところが、液晶ディスプレイは、自発光性でないためバックライトを必要とし、このバックライト駆動に液晶を駆動するよりも電力を必要とする。また、視野角が狭いため、大型ディスプレイ等の大型表示素子には適していない。さらに、液晶分子の配向状態による表示方法であるので、視野角の中においても、角度によりコントラストが変化してしまう。しかも、液晶は基底状態における分子のコンフォメーションの変化を利用して表示を行っているので、ダイナミックレンジが広くとれない。これは、液晶ディスプレイが動画表示には向かない理由の一つになっている。

【0005】これに対し、自発光性表示素子として、プラズマ表示素子、無機電界発光素子、有機電界発光素子等が研究されている。

【0006】プラズマ表示素子は低圧ガス中でのプラズマ発光を表示に用いたもので、大型化、大容量化に適しているものの、薄型化、コストの面で問題を抱えている。また、駆動に高電圧の交流バイアスを必要とし、携帯用デバイスには適していない。

【0007】無機電界発光素子は、緑色発光ディスプレイ等として商品化されたが、プラズマ表示素子と同様に、交流バイアス駆動であり駆動には数百V必要であるため、ユーザに受け入れられなかった。技術的な発展により、今日ではカラーディスプレイ表示に必要なRGB三原色の発光には成功しているものの、無機電界発光素子の青色発光材料として高輝度、長寿命で発光可能なものがあまり無く、さらには、無機材料のために、分子設計などによる発光波長等の制御が困難であるという問題がある。なお、2000年に、無機電界発光素子を用いたフルカラーディスプレイが発表されたが、これは色変換方式を用いたものであり、理想的な独立三原色駆動方式でのデバイス化は困難である。

【0008】一方、有機化合物による電界発光現象は、1960年代前半に強く蛍光を発生するアントラセン単結晶への、キャリア注入による発光現象が発見されて以来、長い期間、研究されてきたが、低輝度、単色で、しかも単結晶であったため、有機材料へのキャリア注入という基礎的研究として行われていた。

【0009】しかし、1978年にEastmanKodak社のTangらが低電圧駆動、高輝度発光が可能なアモルファス発光層を有する積層構造の有機電界発光素子を発表して以来、各方面でRGB三原色の発光、安定性、輝度上昇、積層構造、作製法等の研究開発が盛んに行なわれている。

【0010】さらに、有機材料の特徴である分子設計等により様々な新規材料が発明され、直流低電圧駆動、薄型、自発光性等の優れた特徴を有する有機電界発光素子のカラーディスプレイへの応用研究も盛んに行われてい

る。

【0011】図11は、このような表示素子（有機電界発光素子）の一構成例を表すものである。この表示素子1は、例えばガラス等からなる透明な基板2上に設けられており、基板2上に設けられたITO（Indium Tin Oxide：透明電極）からなる陽極3、陽極3上に設けられた有機層4、および有機層4上に設けられた陰極5により構成されている。有機層4は、陽極3側から、正孔注入層4a、正孔輸送層4bおよび電子輸送性の有機発光層4cを順次積層させた構成を有している。この表示素子1では、陰極5から注入された電子と陽極3から注入された正孔とが有機発光層4cにて再結合し、この再結合の際に生じる光が透明の陽極3を介して基板2側から取り出される。

【0012】有機電界発光素子としては、このような構成を有するものの他に、基板側から順に、陰極、有機層、陽極を順次積層した構成のものや、上方に位置する電極（上部電極）を透明材料で構成することによって、基板と反対側の上部電極側から光を取り出すようにした、いわゆる上面発光型の表示素子もある。特に、基板上に薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor：TFT）を設けてなるアクティブマトリックス型の表示装置においては、TFTが形成された基板上に上面発光型の表示素子を設けた、所謂TAC（Top Emitting Active Current drive）構造とすることが、発光部の開口率を向上させる上で有利になる。

【0013】このようなTAC構造の表示装置において、上部電極が陰極である場合、この陰極は、例えば酸化リチウム（ $\text{Li}_2\text{O}$ ）や、酸化セシウム（ $\text{CsO}$ ）等の金属酸化物層により構成される。また、これらの金属酸化物層上に銀マグネシウム（ $\text{MgAg}$ ）よりなる層を積層させる場合もある。

【0014】なお、TAC構造では、陽極にITO等よりなる透明電極を用いることにより上下の両サイドから光を取り出すことも可能であるが、陽極としては、一般的には不透明電極が用いられ、キャビティ構造を形成している。キャビティ構造における有機層の膜厚は、発光波長によって規定され、多重干渉の計算から導くことができる。TAC構造では、このキャビティ構造を積極的に用いることにより、外部への光取り出し効率の改善や発光スペクトルの制御を行うことが可能である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述したような自発光型の表示素子、特に有機層を備えた発光素子を用いて表示装置を構成する場合、表示素子の長寿命化および信頼性の確保が最も重要な課題の一つである。

【0016】一般的に、表示素子の寿命は、輝度の低下を伴う初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度によって決定される。つまり、表示素子の長寿命化を達成するためには、表示素子の初期劣化およびその後の定常的

な劣化の速度を小さく抑えることが重要になる。

【0017】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度を抑制し、長時間の安定した発光が可能な表示素子を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明の表示素子は、陰極と陽極との間に少なくとも有機発光層を含む有機層を備えたものであって、有機層に、結晶化温度を持たない有機材料を含有する層を備えるようにしたものである。より具体的には、有機層は、陽極と有機発光層との間に第1層および第2層を有し、これら第1層および第2層のうちの少なくとも一方が、結晶化温度を持たない有機材料を含有する層であるように構成したものである。より具体的には、第1層は正孔注入層、第2層は正孔輸送層である。

【0019】結晶化温度を持たない有機材料を含有する層は、この有機材料を2種類以上を含有する混合層としても良い。特に、陽極を不透明材料により形成する場合には、結晶化温度を持たない有機材料として、スターストアミン型正孔輸送材料を用いることが好ましい。また、結晶化温度を持たない有機材料を含有する層の膜厚は、70nm以下であることが好ましい。

【0020】本発明の表示素子では、有機層に、結晶化温度を持たない有機材料が含有されていることから、初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度が抑制され、輝度の低下が抑制される。また、駆動時には、発光に伴ってジュール熱が発生し、結晶化により有機層の膜質が変化するが、有機層に結晶化温度を持たない有機材料を用いることにより膜質が安定化する。従って、特に厚い膜厚構造をとることのできないTAC構造の有機電界発光素子において有効である。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0022】図1は、本発明の一実施の形態に係る表示素子の断面構成を表すものである。この表示素子11は、基板12上に形成されており、基板12上に下部電極として設けられた陽極13、この陽極13上に設けられた有機層14、およびこの有機層14上に上部電極として設けられた陰極15を備えて構成されている。本実施の形態の表示素子11は、陽極13から注入された正孔と陰極15から注入された電子とが有機層14内の有機発光層14cで結合する際に生じる発光を、基板12と反対側の陰極15側から取り出す上面発光方式の、所謂TAC構造の有機電界発光素子である。

【0023】基板12は、例えばガラスのような透明基板であるが、シリコン基板、さらにはフィルム状のフレキシブル基板等であってもよい。また、この表示素子11を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブ

マトリックス方式である場合には、この基板12としては、画素毎にTF Tを設けてなるTF T基板が用いられる。

【0024】この基板12上に設けられる陽極13には、効率良く正孔を注入するために電極材料の真空準位からの仕事関数が大きいもの、例えばクロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)とアンチモン(Sb)との合金、酸化亜鉛(ZnO)とアルミニウム(Al)との合金、さらにはこれらの金属や合金の酸化物等が、単独または混在させた状態で用いられる。なお、陽極13としてはTAC構造でなく、基板11側からも発光を取り出す方式の場合にはITO等の透明電極でもよい。この陽極13は例えばスパッタリング法等により作成することができる。

【0025】陽極13は、この表示素子11を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合には、TF Tが設けられている画素毎にバタニングされる。そして、この陽極13の上には、ここでの図示を省略したが絶縁膜が設けられ、この絶縁膜の開口部から、各画素毎の陽極13の表面が露出されるようになる。

【0026】有機層14は、陽極13側から順に、例えば、正孔注入層14a、正孔輸送層14bおよび電子輸送性の有機発光層14cの3層を積層してなるものである。正孔注入層14aおよび正孔輸送層14bはそれぞれ有機発光層14cへの正孔注入効率を高めるためのものである。ここで、正孔注入層14aが本発明の有機層中の「第1層」、正孔輸送層14bが本発明の有機層中の「第2層」の一具体例にそれぞれ対応している。

【0027】本実施の形態では、正孔注入層14aおよび正孔輸送層14bのうちの少なくとも一方が、結晶化温度(結晶化点)を持たない有機材料を含有する層となっている。これにより、後述の説明および実施例からも明らかなように、表示素子11の初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度を小さく抑え、長時間の安定した発光が可能になる。

【0028】結晶化温度を持たない有機材料としては、図2に示したスターバースト骨格を有するスターバーストアミン型正孔輸送材料が好ましい。スターバースト型正孔輸送材料の特徴としては、電荷の移動度が高く、膜厚を比較的厚く積んでも、初期駆動電圧の上昇が抑えられるからである。スターバーストアミン型正孔輸送材料としては、例えば、図3に示した1m-TNATA(4,4',4"-トリス(1-ナフチル-3-メチルフェニルアミノ)-トリフェニルアミン)、あるいは図4に示した2m-TNATA(4,4',4"-トリス(2-ナフチル-3-メチルフェニルアミノ)-トリフェニルアミン)が挙げられる。これらのうちの一方のみでもよく、双方を混合して用いてもよい。

【0029】なお、正孔注入層14aは、例えば、CuPc(フタロシアニン銅)により構成される。また、正孔輸送層14bは、結晶化温度を持たない有機材料を含有しない場合、例えば、ベンジジン誘導体、スチリルアミン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、ヒドラゾン誘導体などの正孔輸送材料により構成される。

【0030】有機発光層14cは電流の注入により光を発生するものであり、例えば、図6に示したAlq<sub>3</sub>(8-ヒドロキシキノリンアルミニウム)により構成される。

【0031】これらの各層は、例えば真空蒸着法や、スピンコート法などの方法によって形成することができる。さらに、有機発光層14cの発光スペクトルの制御を目的として、有機発光層14cを形成する際に微量分子の共蒸着を行っても良く、例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ピラン系色素等の有機物質を微量含む有機薄膜により有機発光層14cを形成するようにしてもよい。

【0032】なお、有機層14は、このような層構造に限定されることはなく、少なくとも有機発光層14cと共に、陽極13と有機発光層14cとの間に結晶化温度を持たない有機材料を含有する有機薄膜層を有する構成であれば、必要に応じた積層構造を選択することができる。例えば、有機発光層14cは、正孔輸送性の有機発光層14cであっても良く、また有機発光層14c上にさらに電子輸送層を設けた構成であっても良い。また、以上の各有機層14、例えば正孔注入層14a、正孔輸送層14bおよび電子輸送性の有機発光層14cは、それぞれが複数層からなる積層構造であっても良い。

【0033】次に、陰極15は、例えば、有機層14側から順に第1層15a、第2層15bおよび第3層15cを積層させた3層構造で構成されている。

【0034】第1層15aは、仕事関数が小さく、かつ光透過性の良好な材料を用いて構成される。このような材料としては、例えばリチウム(Li)の酸化物である酸化リチウムや、セシウム(Cs)の酸化物である酸化セシウム(Cs<sub>2</sub>O)、さらにはこれらの酸化物の混合物を用いることができる。また、第1層15aは、このような材料に限定されることはなく、例えば、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)等のアルカリ土類金属、リチウム、セシウム等のアルカリ金属、さらにはインジウム(In)、マグネシウム(Mg)等の仕事関数の小さい金属、さらにはこれらの金属の酸化物等を、単体またはこれらの金属および酸化物の混合物や合金として安定性を高めて使用しても良い。

【0035】第2層15bは、例えば、ランタノイド元素および一次イオン化ポテンシャルの大きいハフニウム(Hf)等の材料のうちの少なくとも1種を含有することが好ましく、特に、ハフニウムを含有すればより好ましい。初期劣化による輝度の低下を小さく抑えることが

でき、それにより、表示素子11の寿命特性、さらにはこの表示素子11を用いて構成された表示装置の寿命特性を向上させることができるからである。

【0036】第2層15bに含有されるランタノイド元素としては、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロビウム(Eu)、カドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)およびルテチウム(Lu)等のうちから少なくとも1つが選択される。これらのランタノイド元素は、原材料として酸化物などの安定した形態が存在するため、容易に用いることができる。

【0037】これらのランタノイド元素およびハフニウムは、酸化物として主に用いられる。ランタノイド元素およびハフニウムの酸化物は他の酸化物と比較してシート抵抗が低く、光透過率が高いので、第2層15bの膜厚のばらつきに対する表示素子11の輝度のばらつきを小さく抑えることができるからである。また、成膜時に、基板12の温度を制御することなく常温での真空蒸着やスパッタ成膜が可能であるため、有機層14に影響を与えることなく有機層14の上部に陰極15を形成することができるからである。

【0038】このような酸化物としては、例えば、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびHfO<sub>2</sub>のうちの少なくとも1種類が選択される。なお、第2層15b内のランタノイド元素は、このような組成の酸化物として含有されていることに限定されず、他の組成の酸化物や、さらには酸化物と金属(ランタノイド金属)とが混在した状態で含有されていても良い。

【0039】また、第2層15bは、ランタノイド元素またはハフニウムと共に、有機物を含有した混合層であっても良い。混合層を形成する有機物は、薄膜形成性が良いものであれば良く、特に電荷輸送性を有する必要は無いが、正孔輸送性および電子輸送性のうちの少なくとも一方を有することが好ましい。このような材料には、例えばアルミキノリン錯体(A1q3)、スチリルアミン誘導体、フタロシアニン誘導体等を用いることができるが、これに限定されるものではない。

【0040】更に、第2層15bを混合層とする場合、第2層15bは上記有機材料と共に、ランタノイド元素またはハフニウムの単体および酸化物の両方を含んでも良く、もちろん更に他の金属元素や酸化物を含んでも良い。

【0041】このような第2層15bの主たる機能は、

外的要因の影響を排除することにある。その機能のうち有効なものの一つとして、第3層15cが外部からの要因によって、酸化、結晶化する際に、下層の第2層15b、あるいはその下部に形成されている有機層14への影響を排除することが挙げられる。

【0042】また、第2層15bの他の機能は、後述するように第3層15cに用いる材料にマグネシウムや銀、その他のアルカリ金属、アルカリ土類金属等の元素が含有されている場合に、その拡散を防止し、デバイスの短絡や駆動時における経時変化を防止することである。

【0043】なお、第2層15bは、第1層15aや第3層15cの種類によっては、省略することも可能である。

【0044】第3層15cは、例えば、MgAgなどの光透過性を有する層を用いた薄膜により構成されている。

【0045】この第3層15cは、さらに、アルミキノリン錯体、スチリルアミン誘導体、フタロシアニン誘導体等の有機材料を含有した混合層であっても良い。この場合には、第3層15cに更にMgAgのような光透過性を有する層を別途有していてもよい。なお、TAC構造では、有機層と透明電極層あるいは半透明電極層との合計膜厚を制御することにより、キャビティ効果を積極的に利用することができるが、上記有機材料を含有する混合層は、キャビティ長の調整にも用いることができる。この場合には、有機材料を含有する混合層の上部に、MgAgよりなる半透過性電極を積層したり、また、ランタノイド元素の含有量を制御し、反射性を持たせることにより、この有機材料を含有する混合層で、キャビティ長を制御することも可能である。

【0046】以上の第1層15a、第2層15bおよび第3層15cは、真空蒸着法、スパッタリング法、更にはプラズマCVD法などの手法によって形成することができる。また、この表示素子11を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合、陰極15は、ここでの図示を省略した上述の絶縁膜と有機層14とによって、陽極13と絶縁された状態で基板12上にベタ膜状に形成され、各画素に共通電極として用いられる。

【0047】なお、陰極15は上記のような3層構造でなくても良い。この積層構造は電極各層の機能分離を行なった際に必要なものであり、第3層15cのみで構成したり、第1層15aを形成した後にITOなどの透明電極を形成したりすることも可能であり、作製されるデバイスの構造に応じて最適な組み合わせ、積層構造を取れば良いことは言うまでもない。

【0048】上述のように、本実施の形態では、陽極13上に形成される正孔注入層14aまたは正孔輸送層14b、あるいはこれら2つの層に、結晶化温度を持たな

い有機材料を含有している。以下、この点についての説明を行う。

【0049】本発明は、主にTAC構造を有する表示素子（以下、単に「TAC素子」という）を作製する際に有効な技術である。陽極13がITOよりなる場合には、ITOのグレイン等の影響により、陽極13の表面粗度が大きいので、正孔注入層14aあるいは正孔輸送層14bは一般的に厚膜で構成される。その膜厚は、素子の全体的な構造で決定されるが、概ね80nm以上になることが多い。例えば、スターバースト骨格を有する図7に示した1-TNATA（4, 4', 4"-トリス（1-ナフチルフェニルアミノ）-トリフェニルアミン）、図8に示した2-TNATA（4, 4', 4"-トリス（2-ナフチルフェニルアミノ）-トリフェニルアミン）あるいはm-MTDATA等を正孔注入層に用い、かつ、5インチクラスのバッシブマトリックスを組む場合には、ITOの成膜をスパッタ法で行わず、表面粗度をできるだけ小さくした状態においても、150nm程度の膜厚が必要である。整流比を確保し、かつ表面粗度の影響から発生するショートを経減するためである。

【0050】しかしながら、TAC素子においては、その特徴であるキャビティ効果を有効に利用しようとした場合に、最も波長が長い赤色発光素子であっても、一次の干渉条件下では、100nmオーダーの正孔注入層を確保することが、素子構造上困難である。また、二次の干渉条件下では、有機層の合計膜厚が厚くなり、駆動電圧が上昇する。これは、次に述べる理由による。

【0051】有機電界発光素子では、有機薄膜中を流れる電流の大きさを決める主要因子は必ずしも薄膜中の平衡キャリア密度ではない。キャリア移動度さえある程度大きければ、大量の電流を流すことは可能であり、この現象は空間電荷制限電流（SCLC：Space Charge Limited Current）機構として知られている。SCLCの式はチャイルド則に従い、数1で記述することができる。

$$【数1】 J = 9/8 \cdot (\epsilon \epsilon_0 \cdot \mu V^2) / L^3$$

（J：電流密度、 $\epsilon$ ：有機材料の誘電率、 $\epsilon_0$ ：真空の誘電率、 $\mu$ ：有機材料中のキャリア移動度、V：駆動電圧、L：有機層の膜厚）

【0052】チャイルド則ではキャリア移動度のみが関与している。例えば、キャリア移動度としてアモルファス有機色素薄膜の典型値である $\mu = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用い、膜厚 $L = 100 \text{ nm}$ の超薄膜に1.0Vの電圧を印加した場合には $300 \text{ mA cm}^{-2}$ もの大きな電流が流れることになる。従って、素子の効率を上げるためには、有機層の膜厚をできるだけ薄くすることが必要であることは自明である。このことから、一次の干渉条件の膜厚で素子を作製すること。よって、TAC素子においては、陽極上に形成される正孔注入層あるいは、正孔輸送層の膜厚を、バッシブ型あるいはボトム型の素

子で用いられるような厚膜にすることが困難である。

【0053】ここで例示した1-TNATA、2-TNATAあるいはm-MTDATA等に代表されるスターバースト骨格を持つ正孔輸送材料は、本発明者の検討によれば、厚膜構造においても、他の有機材料と比較して電流注入に優れた材料であり、バッシブ型あるいはボトム型でデバイスを構成する際には優れた材料である。

【0054】勿論、2-TNATA等は、TAC素子においても、優れた特徴を示すが、前述のように、駆動時における初期輝度低下や、電圧上昇等が発現する場合もあり、この要因の一つが、正孔注入層あるいは正孔輸送層の駆動時における膜質の経時変化であることが、本発明者の検討により明らかになった。

【0055】具体的には、駆動時において有機層を構成するアモルファス有機薄膜が、発光に伴って発生するジュール熱や、水分等により結晶化することが問題であることが明らかになった。

【0056】なお、本発明者がTAC素子を作製する際に用いる陽極の具体的な材料は、ITOのような透明電極ではなく、クロムや金等が主成分の不透明な電極であり、ITOよりなる透明電極等と比較しても、表面粗度は小さく、良好な表面性を持っている。しかしながら、例えば、TAC構造で最も波長の短い青色発光素子を作製する場合などは、有機薄膜の合計膜厚も薄くなり、ショートが発生する。本発明者が検討した結果、このショートの主要因は、有機薄膜の合計膜厚に問題があり、特に正孔注入層あるいは正孔輸送層の膜厚が薄いことが原因であることが明らかになった。また、TAC素子においては、キャビティ効果を積極的に利用するために正孔注入層あるいは正孔輸送層の膜厚がバッシブ型やボトム型と比較して相対的に薄く、これにより上述した発光に伴う有機薄膜の結晶状態の経時変化が、バッシブ型やボトム型と比較して顕著に素子寿命に反映してしまうことも明らかになった。

【0057】そこで、本実施の形態では、上述したように陽極13上に順次積層される第1層（正孔注入層14a）および第2層（正孔輸送層14b）のうちの少なくとも一方に、結晶化温度を持たない有機材料を含有させたものである。これにより膜質が安定化し、表示素子11の初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度を小さく抑えることができ、長時間にわたって安定して発光させることができる。

【0058】この効果は、従来のボトム型に代表されるITO等の透明電極からの光取り出しデバイスと比較して、キャビティ効果を積極的に利用するTAC素子において顕著である。TAC素子において、キャビティ効果は、有機層14の膜厚すなわち、有機薄膜の膜厚がキャビティ長として制限されるからである。

【0059】特に、有機層14が、結晶化温度を持たない有機材料として、スターバーストアミン型正孔輸送材



料を含有するようにすれば、後述の実施例からも明らかのように、より高い効果を得ることができる。

【0060】また、本実施の形態では、陰極15の第2層15bがランタノイド元素およびハフニウムの中の少なくとも1種を含有するようにすれば、ランタノイド元素を含有しない従来の表示素子と比較して、初期劣化による輝度の低下を小さく抑えることが可能になる。従って、表示素子11の寿命特性、さらにはこの表示素子11を用いて構成された表示装置の寿命特性が向上する。

【0061】また、ランタノイド元素またはハフニウムを酸化物として用いれば、ランタノイド元素またはハフニウムの酸化物は光透過率が大きいので、陰極15の光透過性を確保することができる。従って、陰極15側からの光の取り出し効率を良好に維持することが可能になる。

【0062】しかも、ランタノイド元素などの酸化物を原料とした膜は、常温での真空蒸着やスパッタ成膜において基板12の温度を制御することなく形成することができるので、有機層14に対する影響を抑制することができる。

【0063】以上のことから、図1を用いて説明した構成の表示素子11は、TF Tが形成された基板12を用いた上面発光型の表示装置、すなわちTAC構造の表示装置用の表示素子として極めて有効に用いることができ、その光取り出し効率を確保しつつも寿命特性の向上を図ることが可能になる。

【0064】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例1～7、およびこれらの実施例に対する比較例1、2の表示素子の製造手順を説明し、その後これらの評価結果を説明する。

【0065】（実施例1～7）実施例1～7においては、上述した実施の形態において、図1に示した構成の表示素子11を形成した。まず、実施例1～7の表示素子11の製造手順を説明する。

【0066】30mm×30mmのガラス板からなる基板12上に、陽極13としてクロム（Cr）よりなる膜（膜厚約100nm）を形成し、さらに二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）を蒸着させることにより、2mm×2mmの発光領域以外に絶縁膜でマスクした有機電界発光素子用のセルを作製した。

【0067】次に、真空蒸着法により、有機層14の正孔注入層14aとして結晶化温度を持たない1m-TNATA、2m-TNATAあるいはCuPcよりなる膜を30nmの膜厚（蒸着速度0.2～0.4nm/sec.）で形成した。表1に、1m-TNATAおよび2m-TNATAのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）および結晶化

温度（T<sub>c</sub>）を示す。

【0068】

【表1】

	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> )	結晶化温度 (T <sub>c</sub> )
1-TNATA	110℃～115℃	180℃以上
1m-TNATA	106℃～112℃	結晶化しない
2-TNATA	108℃～111℃	165℃～185℃
2m-TNATA	104℃～108℃	結晶化しない

【0069】次いで、第1層にCuPcを用いた場合には、第2層としてスターバースト系材料を真空蒸着し、この場合には第3層としてα-NPDよりなる膜を成膜した。第1層に1m-TNATAあるいは2m-TNATAよりなる膜を成膜した場合には、正孔輸送層14bとしてα-NPDよりなる膜を30nmの膜厚（蒸着速度0.2～0.4nm/sec.）で形成した。また、第1層として1m-TNATAおよび2m-TNATAを膜厚比で1：1に共蒸着した注入層も成膜し、この場合には正孔輸送層14bとしてα-NPDを第2層に成膜した。

【0070】このようにして形成された正孔注入層14aおよび正孔輸送層14b上に、次に電子輸送性の有機発光層14cとして、Alq<sub>3</sub>を蒸着し、膜厚50nmの膜を形成した。その際、Alq<sub>3</sub>には図9に示すクマリン6を相対膜厚比で1%ドーピングして電子輸送性の有機発光層14cとした。

【0071】以上のようにして、正孔注入層14a、正孔輸送層14bおよび電子輸送性の有機発光層14cを順次積層してなる有機層14を形成した後、陰極15の第1層15aとして、Li<sub>2</sub>Oよりなる膜を真空蒸着法により約0.3nm（蒸着速度0.01nm/sec.）の膜厚で形成した。

【0072】次に、陰極15の第2層15bを1.5nmの膜厚で形成した。その際、実施例1～5ではLi<sub>2</sub>Oを用い、実施例6ではEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、実施例7では一次イオン化ポテンシャルの大きい材料の一例としてHfO<sub>2</sub>を用いた。

【0073】最後に、真空蒸着法により、第2層15b上に陰極15の第3層15cとして膜厚10nmのMgAg膜を形成した。

【0074】以上の実施例1～7の具体的な構造を表2に示す。

【0075】

【表2】



	有機第1層	有機第2層	有機第3層	陰極第2層	素子構造	駆動200時間後の相対輝度 (初期輝度1200cd/m <sup>2</sup> )	半減期間(h)
実施例1	2m-TNATA	α-NPD	発光層	—	TAC	89%	1450
実施例2	1m-TNATA	α-NPD	発光層	—	TAC	89%	1500
実施例3	CuPc	2m-TNATA	α-NPD	—	TAC	88%	
実施例4	CuPc	1m-TNATA	α-NPD	—	TAC	88%	
実施例5	2m-TNATA + 1m-TNATA	α-NPD	発光層	—	TAC	87%	
実施例6	2m-TNATA	α-NPD	発光層	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TAC	90%	
実施例7	2m-TNATA	α-NPD	発光層	HfO <sub>2</sub>	TAC	91%	
比較例1	2-TNATA	α-NPD	発光層	—	TAC	81%	1100
比較例2	1-TNATA	α-NPD	発光層	—	TAC	85%	

【0076】（比較例1, 2）比較例1, 2として、正孔注入層に明確な結晶化温度を持つ1-TNATAあるいは2-TNATAを用いて、図1に示した表示素子を作製した。その際、正孔注入層以外の各層は表2に示した材料を用いて形成した。表1に1-TNATAおよび2-TNATAのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）および結晶化温度（T<sub>c</sub>）を示す。

【0077】（評価結果）以上のようにして作製した実施例1～7および比較例1, 2の表示素子について、輝度の経時変化を調べ、本発明の効果を検証した。その結果を表2および図10に示す。

【0078】表2には、実施例1～7および比較例1, 2について、200時間後の相対輝度の変化量を示した。また、実施例1, 2および比較例1については半減期間を示した。また、図10には、代表して実施例1, 2および比較例1, 2についての輝度の経時変化（0～200時間）を、それぞれの表示素子における初期の輝度を1とした相対輝度として表した劣化曲線を示した。なお、初期輝度は1200cd/m<sup>2</sup>とした。

【0079】表2から明らかなように、1種または2種の結晶化温度を持たない有機材料を用いた実施例1～7によれば、結晶化温度を持つ有機材料を用いた比較例1, 2に比べて、駆動200時間後の相対輝度について高い値が得られた。また、半減期間についても、実施例1, 2の方が比較例1よりも長かった。すなわち、TAC構造において正孔注入層14aあるいは正孔輸送層14bに、1種または2種の結晶化温度を持たない有機材料（スターストアミン型正孔輸送材料）を用いれば、劣化が抑制され、長期にわたって安定した発光が得られることが確認された。

【0080】また、図10からも明らかなように、200時間後の相対輝度は、比較例1では81%、比較例2では85%まで劣化したのに対し、実施例1と実施例2とでは89%であった。実施例1と実施例2とでは正孔注入層14aを構成する材料の骨格が異なるにも関わらず、それらの劣化曲線はほぼ重なっている。この結果より、材料の骨格よりも膜としての性質、すなわち、結晶化温度を持たないという性質が主要因で寿命が改善されることが明らかになった。

【0081】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、表示素子11の構成は一例であり、本発明の表示素子はこのような構成に限定されるものではない。

【0082】また、上記実施の形態においては、TFT基板を用いたアクティブマトリクス方式の表示装置に用いる表示素子として説明したが、パッシブ方式の表示装置に用いる表示素子としても適用可能であり、効果としては小さいが、改善することは可能である。

【0083】更に、上記実施の形態においては、基板12と反対側に設けた陰極15側から発光光を取り出す上面発光型の表示層素子について説明したが、基板を透明材料に構成することによって、発光光を基板側から取り出す透過型の表示素子にも適用することができる。この場合、図1を用いて説明した積層構造を、基板側から逆に積み上げた構成にする。この場合、上部電極となる陽極を透明材料で構成することで、基板と反対側から発光光を取り出すことも可能になる。

【0084】さらに、上記実施形態においては、陰極15にのみランタノイド元素を含有させた構成を説明し

たが、ランタノイド元素は、陰極と共に陽極に、または陽極のみに含有させても良い。この場合、陽極にランタノイド元素を含有する層を設けたり、単層構造の陽極にランタノイド元素を含有させても良い。ランタノイド元素は、酸化物として含有させても良い。特に、陽極に光透過性が求められる場合には、光透過性に優れたランタノイド元素の酸化物を用いることが好ましい。また、ランタノイド元素の酸化物は、有機層との間の仕事関数の関係から、陽極として有機層と接する状態で設けることも可能である。

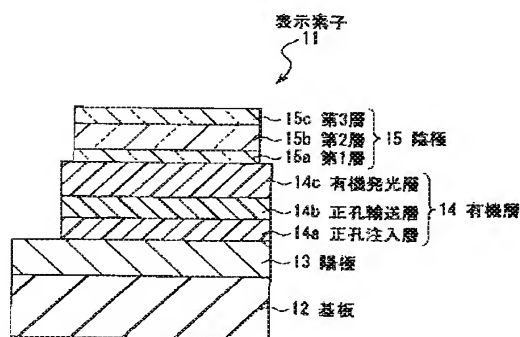
【0085】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の表示素子によれば、陰極と陽極との間の有機層に結晶化温度を持たない有機材料を含有させるようにしたので、初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度を小さく抑えることができ、これにより長時間の安定した発光が得られる。

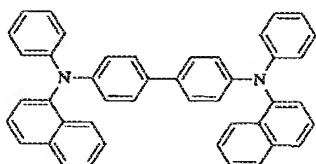
【0086】また、請求項7に記載の表示素子によれば、結晶化温度を持たない有機材料として、スターバーストアミン型正孔輸送材料を用いるようにしたので、より高い効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係る表示素子の一構成例を示す断面図である。



【図5】



\*【図2】有機層の一構成材料に含まれるスターバースト骨格の構造式である。

【図3】有機層の構成材料の一例としての1m-TNATAの構造式である。

【図4】有機層の構成材料の一例としての2m-TNATAの構造式である。

【図5】有機層の構成材料の一例としての $\alpha$ -NPDの構造式である。

【図6】有機層の構成材料の一例としてのAlq3の構造式である。

【図7】1-TNATAの構造式である。

【図8】2-TNATAの構造式である。

【図9】本発明の実施例1, 2, 5, 6, 7に係る有機発光層に添加したクマリン6の構造式である。

【図10】本発明の実施例1, 2に係る相対輝度の経時変化を比較例1, 2と共に示す特性図である。

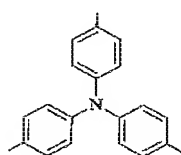
【図11】従来の表示素子の一構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

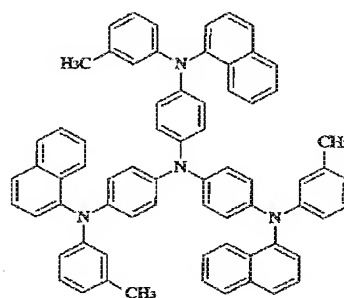
1, 11…表示素子, 2, 12…基板, 3, 13…陽極, 4, 14…有機層, 4a, 14a…正孔注入層, 4b, 14b…正孔輸送層, 4c, 14c…有機発光層, 5, 15…陰極, 15a…第1層, 15b…第2層, 15c…第3層

\*

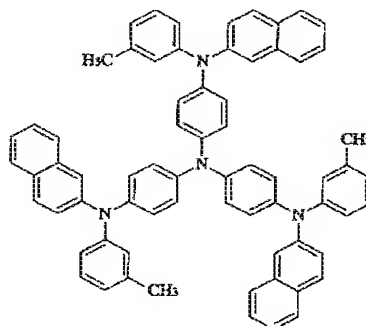
【図2】



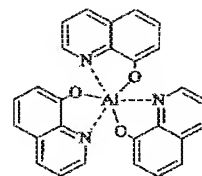
【図3】



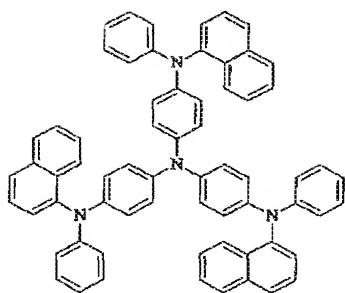
【図4】



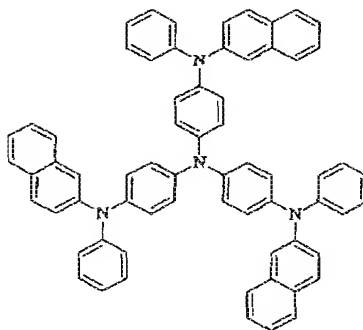
【図6】



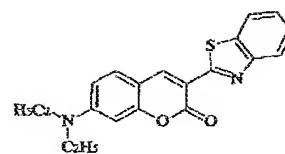
【図7】



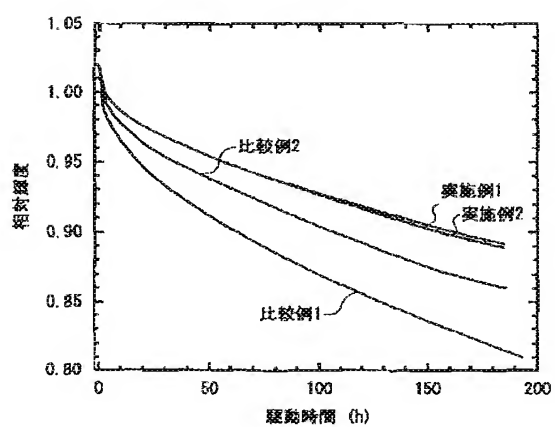
【図8】



【図9】



【図10】



【図11】

